云 南 植 物 研 究 1991；13（1）：75—80
Acta Botanica Yunnanica

ISSN 0253-2700
CN 53-1039

云南匙羹藤甙A和B的结构*

张壮鑫　陈纪军　周　俊

（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明650204）

摘要　从云南匙羹藤（*Gymnema yunnanense* Tsiang）中分离得到2个新C_{21}甾体甙，命名为云南匙羹藤甙A（Ⅰ）和B（Ⅱ）（gymnemaroside A,B）。据化学反应和光谱数据，推定其结构分别为：本波甙元3-氧-β-D-葡萄糖吡喃基-（1→4）-3-氧-甲基-6-去氧-β-D阿洛糖吡喃基-（1→4）-β-D-加拿大麻糖吡喃基-（1→4）-β-D-加拿大麻糖吡喃甙〔penupogenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-（1→4）-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyranoside〕和吉马甙元3-氧-β-D-葡萄糖吡喃基-（1→4）-3-氧-甲基-6-去氧-β-D-阿洛糖吡喃基-（1→4）-β-D-加拿大麻糖吡喃基-（1→4）-β-D-加拿大麻糖吡喃甙〔gymnemarsgenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-（1→4）-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyranoside〕。

关键词　云南匙羹藤；萝藦科；云南匙羹藤甙A，B

GYMNEMAROSIDE A AND B FROM GYMNEMA YUNNANENSE*

ZHANG Zhuang-Xin, CHEN Ji-Jun, ZHOU Jun

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*, Kunming 650204)

Abstract　From the whole plant of *Gymnema yunnanense* Tsiang, two new C_{21} steroidal glycosides named gymnemaroside A（Ⅰ）and B（Ⅱ）were isolated. On the basis of chemical and spectral evidence, their structures were elucidated as penupogenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-（1→4）-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyranoside and gymnemarsgenin 3-O-β-D-gluco-pyranosyl-（1→4）-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyran-osyl-（1→4）-β-D-cymaropyranoside, respectively.

Key words　*Gymnema yunnanense*; Asclepiadaceae; Gymnemaroside A, B

1990年5月收稿，1990年8月定稿。

* 本研究由国家自然科学基金会和瑞典国际基础科学基金会资助。

* This work was supported by grant from International Foundation for Science in Sweden (Grant-in-Aid No. F/1165—3)

前文[1]报道了从云南匙羹藤（*Gymnema yunnanense* Tsiang）中得到的6个C_{21}甾体甙。本文报告从该植物得到的2个新C_{21}甾体甙——云南匙羹藤甙A（Ⅰ）和B（Ⅱ）（gymnemaroside A，B）的分离和结构测定。

云南匙羹藤干燥的全株2 kg，按常法处理得石油醚、乙酸乙酯和正丁醇提取部分。乙酸乙酯部分对Lieberman-Burchard和Keller-Killiani反应呈阳性，提示有2-去氧糖的甾体化合物存在[2]。该部分用各种溶剂经硅胶柱和反相柱（MCI gel，RP-8，ODS-Q_3）得化合物（Ⅰ）和（Ⅱ）。

化合物（Ⅰ），白色无定形粉末，mp 174—176℃，$[\alpha]_D^{19}+80.43$（c＝0.55，$CHCl_3$）。分子式为：$C_{57}H_{86}O_{22}$。^{1}H NMR给出的信号有δ(ppm)：1.38（3H，s，18-Me），1.64（3H，d，J＝6.0 Hz，21-Me），2.05（3H，s，19-Me），3.27（1H，m，3-H），4.28（1H，q，J＝6.0 Hz，20-H），4.82（1H，br. d，J＝9.0 Hz，12-H），5.55（1H. br. s. 6-H），6.58（1H，d，J＝16.0 Hz，Ar-CH＝**CH**-CO-），7.20—7.60（5H，m，Ar-H×5），7.92（1H，d，J＝16.0 Hz，Ar-**CH**＝CH-CO-）。本化合物的甙元在^{13}C NMR中的信号与本波甙元（penupogenin，Ⅲ）的信号一致[1]。由于（Ⅰ）的^{13}C NMR给出4个糖的端基碳原子信号δ(ppm)：96.3，100.4，103.9；和106.3 ^{1}H NMR中有4个糖的端基质子共振信号δ(ppm)：4.60（1H，d，J＝7.6 Hz），4.77（1H，d，J＝8.0 Hz），4.95（1H，dd，J＝10.0，2.0 Hz），5.16（1H，dd，J＝9.0，2.0 Hz），和（Ⅰ）的^{13}C NMR具有与本波甙元（Ⅲ）在C-3上的配糖体位移效应[3]：C-2（-2.1ppm），C-3（+6.6 ppm），C-4（-4.3 ppm），提示化合物（Ⅰ）为本波甙元C-3上连接4分子糖的配糖体，并且根据端基质子的偶合常数，各糖的构型均为β。（Ⅰ）在温和酸性条件下水解，其水解产物经TLC与标准品对照，检查出本波甙元（Ⅲ），葡萄糖（glucose），加拿大麻糖（cymarose）和3-氧-甲基-6-去氧-阿洛糖（3-O-methyl-6-deoxy-allose）。（Ⅰ）的^{13}C NMR中有一组与β-D-葡萄糖甲基甙相对应的化学位移值δ(ppm)：106.3，75.1，78.1，71.8，78.1和62.9[4]，说明葡萄糖位于糖链的最外侧。（Ⅰ）的常法乙酰化产物，在EI-MS中给出较强碎片离子峰m/z：331，533，亦说明葡萄糖位于糖链的最外侧，且与3-氧-甲基-6-去氧阿洛糖直接相连。（Ⅰ）的糖链部分的^{13}C NMR值与文献[5]报道的dregeoside A_{11}的糖链部分完全一致，说明它的糖键的组成和连接次序与dregeoside A_{11}的相同。据此推定化合物（Ⅰ）的结构为：本波甙元3-氧-β-D-葡萄糖吡喃基-（1→4）-3-氧-甲基-6-去氧-β-D-阿洛糖吡喃基-（1→4）-β-D-加拿大麻糖吡喃基-（1→4）-β-D-加拿大麻糖吡喃甙〔penupogenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-（1→4）-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyranosyl-（1→4）-β-D-cymaropyranoside，Ⅰ〕，命名为云南匙羹藤甙A（gymnemaroside A）.

化合物（Ⅱ）为白色无定形粉末，mp 178—182℃，$[\alpha]_D^{19}+24.0°$（c＝0.62，$CHCl_3$），分子式为$C_{64}H_{90}O_{23}$。^{1}H NMR给出的信号有δ(ppm)：1.38（3H，s，18-Me），1.64（3H，d，J＝6.0 Hz，21-Me），2.06（3H，s，19-Me），3.28（1H，br. s，3-H），5.30（1H，m，6-H），5.48（1H，dd，J＝11.4，3.2 Hz，12-H），5.93（1H，q，J＝6.0 Hz，20-H），6.56（1H，d，J＝16.0 Hz，Ar-CH＝**CH**-CO-），7.30—7.60（8H，m，Ar-H×8），7.86（1H，d，J＝16.0 Hz，Ar-**CH**＝CH-CO-），8.23（2H，br.d，J＝

7.8 Hz, Bz-3,7-H)；其甙元的^{13}C NMR信号与吉马甙元(gymnemarsgenin, Ⅳ)的讯号一致[1]。(Ⅱ)的^{13}C NMR和^{1}H NMR均给出4个糖的端基碳原子和端基质子信号δ(ppm)：96.4，100.4，103.9，106.5；4.60(1H, d, J = 8.0 Hz)，4.78 (1H, d, J = 8.0 Hz)，4.96(1H, dd, J = 10.0, 2.0 Hz)，5.14(1H, dd, J = 10.0, 2.0 Hz)，以及归属于糖链部分的3个仲甲基和3个甲氧基信号δ(ppm)：1.39，1.41，1.45 (各3H, d, J = 6.0 Hz)，3.52，3.56，3.62(各3H, s)。(Ⅱ)的属于糖部分的^{1}H NMR和^{13}C NMR信号均与(Ⅰ)的糖链部分的相同。(Ⅱ)在温和条件下酸水解，其产物经TLC与标准品对照，检出吉马甙元(Ⅳ)，葡萄糖，加拿大麻糖和3-氧-甲基-6-去氧-阿洛糖。为此推定(Ⅱ)的糖链部分的组成，糖的连结秩序和构型均与(Ⅰ)的完全相同。(Ⅱ)与(Ⅰ)不同之处仅在于(Ⅱ)比(Ⅰ)多出一组苯甲酰基信号，且(Ⅱ)中的C-20-H从5.93 (1H, q, J = 6.0 Hz)移向高场(Ⅰ)的4.28(1H, q, J = 6.0 Hz)，说明(Ⅱ)中不但12位而且20位均成酯。据此推定(Ⅱ)的结构为：吉马甙元3-氧-β-D-葡萄糖吡喃基-(1→4)-3-氧-甲基-6-去氧-β-D-阿洛糖吡喃基-(1→4)-β-D-加拿大麻糖吡喃基-(1→4)-β-D-加拿大麻糖吡喃甙[gymnemarsgenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-3-O methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside, Ⅱ]，命名为云南匙羹藤甙B (gymnemaroside B)。

	R^1	R^2	R^3
Ⅰ	Ra	Cin	H
Ⅱ	Ra	Bz	Cin
Ⅲ	H	Cin	H
Ⅳ	H	Bz	Cin

实 验 部 分

熔点用微量熔点仪测定，温度计未经校正。UV用210A型分光光度计测定，乙醇作溶剂，IR用Perkin-Elmer 577型分光光度计测定，溴化钾压片。NMR用Bruker WH-90核磁共振仪测定，TMS作内标，C_5D_5N作溶剂。MS用Finnigan-4510型质谱仪，采用70 eV的电子轰击电离源，旋光光谱用J-20 C光谱仪测定。青岛海洋化工厂生产的200—300目硅胶和日本三菱化成公司生产的MCI gel，RP-8，$ODS-Q_3$进行柱层析，以

及它们生产的高效薄板和RP-8薄板分离。展开剂：A．丙酮-石油醚（2:3）；B．甲醇-氯仿（5:95，20:80）；C．正丁醇-醋酸-水（4:1:5，上层）。显色剂用5%硫酸乙醇溶液。

云南匙羹藤干燥的全株2.0 kg，按前文[1]方法获得72 g粗甙。该粗甙吸附于100 g硅胶上，以氯仿，5%、10%甲醇-氯仿梯度洗脱，每250 ml为一流份，第8到16，23到30分别合并，得FrA和FrB。

FrA、FrB分别经过硅胶柱（以甲醇-氯仿，丙酮-石油醚分别洗脱和反相柱MCI gel，RP-8，ODS-Q_3〔以甲醇-水(2:8)洗脱〕进行纯化，分别得(Ⅱ)(180 mg，0.018%)和Ⅰ(80mg，0.008%)。

云南匙羹藤甙A（gymnemaroside A，Ⅰ）

白色无定形粉末，mp 174—176℃，$[\alpha]_D^{19}$+80.43（c＝0.55，$CHCl_3$）。元素分析：$C_{57}H_{86}O_{22}\cdot 3H_2O$，计算值（%）：C，58.16；H，7.83。分析值(%)：C，58.35；H，7.70．UV λ_{max} (lgε)：218(4.20)，232（4.18)，279（4.24）．IR ν_{max} cm^{-1}：3450（OH），1700（C＝O），1640（C＝C），1570，1490，1450（C_6H_5），1190（C-O），1160，1070，1000（C-O-C），860，780，710，680．^1H NMR δ(ppm)：1.38(3H，s，18-Me)，1.39，1.42，1.45（各3H，d，J＝6.0 Hz，糖-6-Me），1.64（3H，d，J＝6.0 Hz，21-Me），2.05(3H，s，19-Me)，3.27(1H，m，3-H)，3.51，3.55，3.62(各3H，s，糖-3-OMe)，4.28(1H，q，J＝6.0 Hz，20-H)，4.60（1H，d，J＝7.6 Hz，糖-1-H)，4.77(1H，d，J＝80 Hz，糖-1-H)，4.82(1H，br.d，J＝9.0 Hz，12-H)，4.95（1H，dd，J＝10.0，2.0 Hz，糖-1-H)，5.16(1H，dd，J＝9.0，2.0，糖-1-H)，5.55(1H，br.s，6-H)，6.58(1H，d，J＝16.0 Hz，Ar-CH＝**CH**-CO-)，7.20—7.60（5H，m，Ar-H×5），7.92（1H，d，J＝16.0 Hz，Ar-**CH**＝CH-CO-）．^{13}C NMR见表1。

（Ⅰ）的酸水解　取（Ⅰ）5 mg，溶于5 ml甲醇中，加入5 ml 5%的盐酸水溶液，于50℃水浴上反应15分钟，加入5 ml水。减压除去甲醇至10 ml，于60℃水浴上另反应15分钟，中和至pH 7，然后浓缩至小体积，甲醇溶出，经TLC与标准品对照，检查出本波甙元（Ⅲ），葡萄糖，加拿大麻糖，3-氧-甲基-6-去氧阿洛糖。

（Ⅰ）的乙酰化　取（Ⅰ）5 mg溶于2 ml吡啶中，加入3 ml醋酐，室温放置24小时，以氮气流吹去溶剂。其产物的EI-MS给出如下碎片、离子峰m/z：533，331，264，229，203，189，169，148，147，131，123，105（基峰），77。

云南匙羹藤甙B（gymnemaroside B，Ⅱ）

白色无定形粉末，mp 178—182℃，$[\alpha]_D^{19}$+24.0（c＝0.63，$CHCl_3$），元素分析：$C_{64}H_{90}O_{23}\cdot 4H_2O$，计算值（%）：C，59.26；H，7.56．分析值（%）：C，59.23；H，7.45．UV λ_{max} (lgε)：219（4.24），224（4.27），230（4.13），280（4.23）．IR ν_{max} cm^{-1}：3480(OH)，1710(C＝O)，1640（C＝C)，1600，1540，1480(C_6H_5)，1280(C-O)，1100，1070，1060(C-O-C)，950，910，860，760，710．^1H NMR δ(ppm)：1.38(3H，s，18-Me)，1.39，1.41，1.45(各3H，d，J＝6.0 Hz，糖-6-Me)，1.64（3H，d，J＝6.0 Hz，21-Me)，2.06(3H，s，19-Me)，3.28(1H，br.s，3-H)，3.52，

表1　化合物（Ⅰ）和（Ⅱ）的 ^{13}C NMR 化学位移数据（重氢吡啶）

Table 1　^{13}C NMR chemical shifts of（Ⅰ）and（Ⅱ）in C_5D_5N

Carbon	The aglycones moieties		The sugar moieties			
	（Ⅰ）	（Ⅱ）		（Ⅰ）	（Ⅱ）	dregeoside A_{11} [5]
1	39.1	39.0	D-cym-1	96.3	96.4	96.4
2	29.8	29.8	2	37.3	37.3	37.1
3	77.7	77.8	3	77.7	77.8	78.0
4	38.9	38.5	4	83.0	83.2	83.0
5	139.2	139.5	5	68.9	69.0	69.0
6	119.5	119.3	6	18.6	18.5	18.2
7	34.0	34.0	OMe	58.8	58.8	58.9
8	74.2	74.4	D-cym-1	100.4	100.5	100.4
9	43.9	44.1	2	37.3	37.3	37.2
10	37.3	37.3	3	78.1	78.1	78.1
11	25.6	25.6	4	83.0	83.2	83.1
12	74.4	74.7	5	69.3	69.2	69.2
13	56.9	57.1	6	18.6	18.5	18.2
14	88.8	88.9	OMe	58.8	58.9	59.0
15	35.1	34.9	D-allo-1	103.9	103.9	103.9
16	34.6	34.0	2	72.5	72.8	72.5
17	88.6	87.7	3	83.2	83.2	83.2
18	11.6	11.5	4	83.2	83.2	83.2
19	18.2	18.1	5	69.4	69.0	69.2
20	70.8	75.8	6	18.6	18.5	18.6
21	19.3	15.4	OMe	61.7	62.0	61.7
Cin-1	166.0	166.9	D-glc-1	106.3	106.2	106.3
2	119.5	119.3	2	75.3	75.4	75.4
3	145.3	144.0	3	78.1	78.2	78.3
4	135.0	135.0	4	71.8	71.9	71.9
5	128.6	128.6	5	78.1	78.2	78.3
6	129.2	129.2	6	62.9	62.9	63.0
7	130.6	130.6				
8	129.2	129.2				
9	128.6	128.6				
Bz-1		165.8				
2		131.3				
3		128.2				
4		133.3				
5		130.3				
6		133.3				
7		128.8				

3.56，3.62(各3H，s，糖-3-OMe)，4.60(1H，d，J=8.0 Hz，糖-1-H)，4.78(1H，d，J=8.0 Hz，糖1-H)，4.96(1H，dd，J=10.0，2.0 Hz，糖-1-H)，5.14(1H，dd，J=10.0，2.0 Hz，糖-1-H)，5.30(1H，br.s，6-H)，5.48(1H，dd，J=11.4，3.2 Hz，12-H)，5.93(1H，q，J=6.0 Hz，20-H)，6.56(1H，d，J=16.0 Hz，Ar-CH=**CH**-CO-)，7.30—7.60(8H，m，Ar-H×8)，7.86(1H，d，J=16.0 Hz，Ar-**CH**=CH-CO-)，8.23(2H，br.d，J=7.8 Hz，Bz-3，7-H)．^{13}C NMR见表1。

（Ⅱ）的酸水解 取（Ⅱ）5 mg，按上述同法处理，其反应产物经TLC与标准品对照，检查出吉马甙元（Ⅳ），葡萄糖，加拿大麻糖，3-氧-甲基-6-去氧-阿洛糖。

致谢 本室仪器分析组进行元素分析和所有谱学数据测试。

参 考 文 献

1 陈纪军，邱声祥，张壮鑫等．云南植物研究 1989；11(4)：471—475

2 Von Buw J，Reichstein T．*Helv Chem Acta* 1948；31:888

3 Kasai R，Suzuo M，Aszkawa J et al．*Tetrahedron Lett* 1977；175

4 Nakagawa T，Hayashi K，Wada K et al．*Tetrahedron Lett* 1982；23:5431—5434

5 Yoshimura S，Narita H，Hayashi K et al．*Chem Pharm Bull* 1983；31:3971—3983